

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 2000-233188

(43)Date of publication of application: 29.08.2000

(51)Int.Cl.

C02F 1/58
 B01D 15/00
 B01J 20/12
 C02F 1/62
 // C02F 1/28

(21)Application number: 11-036482

(71)Applicant: KAJISUI KAGAKU KENKYUSHO:KK
KITAKYUSHU CITY

(22)Date of filing: 15.02.1999

(72)Inventor: MIYATA SHIGEO
TAKETOMI MAKOTO
KOJIMA TSUTOMU
TANIZAKI SADAJI
HASHIMOTO AKIO
KAMISHIRO KAZUYUKI
EGUCHI MASAO
SUZUKI MANABU

(54) REMOVING AGENT OF SELENIUM ION AND ARSENIC ION, AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inexpensive adsorbent, which has the high adsorption power and adsorption capacity for quadrivalent and sexivalent selenium and trivalent and quintivalent arsenic, and which is capable of regeneration of them, by incorporating at least one kind of solid solution shown by a specified formula as an effective component.

 $M^{2+}, M^{3+}, (OH)^-, (OH)^2-, H_2O$

SOLUTION: This moving agent contains at least one kind of effective components of solid solutions shown in formula 1 (wherein, M^{2+} and M^{3+} show a bivalent metal ion and a trivalent metal ion respectively, and Am^- shows a monovalent and a bivalent anion, (x) and (m) show the number of the range, $0 < (x) \leq 0.5$, and $0 \leq (m) \leq 3$, in formula 2 (wherein, M^{2+} , M^{3+} and (x) show the same meaning as in the formula 1, and δ shows the defective amount of cation particles) and in formula 3 (wherein, M^{2+} and Am^- show the same meaning as in the formula 1, and (y) , (z) and (m') show the range, $0 < y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.5$, and $0 \leq m' \leq 3$). As a result, low-concentration selenium and arsenic can be removed by an adsorbing process in small installations and in easy operation.

 $M^{2+}, M^{3+}, \delta, 0$

III

(11) 11-036482 A 13 (2000-08-29) - m11n0

III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-233188

(P2000-233188A)

(43)公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51)Int CL'	識別記号	F I	テ-エ-ト (参考)
C 0 2 F	1/58	C 0 2 F	1/58
B 0 1 D	15/00	B 0 1 D	15/00
B 0 1 J	20/12	B 0 1 J	20/12
C 0 2 F	1/62	C 0 2 F	1/62
// C 0 2 F	1/28	1/28	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平11-36462	(71)出願人	391001664 株式会社海水化学研究所 福岡県北九州市八幡西区下畠町16番11号
(22)出願日	平成11年2月15日 (1999.2.15)	(71)出願人	593175419 北九州市
		(72)発明者	福岡県北九州市小倉北区城内1番1号 宮田 茂男
		(72)発明者	北九州市八幡西区下畠町16-11 武富 真
		(74)代理人	北九州市若松区高須北1丁目2-8 弁理士 小林 正明

最終頁に続く

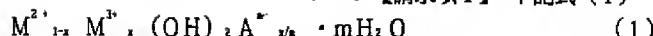
(54)【発明の名称】 セレンイオン及びヒ素イオンの除去剤とその使用

(57)【要約】

【課題】 廉価かつ簡易な方法で、セレン及び／又はヒ素含有液中より、4価のセレンと5価のヒ素のみならず、従来の方法では、除去困難であった6価のセレンと3価のヒ素も同時に除去できる除去剤、及び該除去剤を使用した除去方法を提供する。

【解決手段】 アニオン（イオン交換性）が1価及び／又は2価のハイドロタルサイト類、（リチウム－アルミネート系も含む）及び、それらの焼成物の中から選ばれた、少くとも1種からなるセレン及びヒ素イオンの除去剤、及び除去方法。

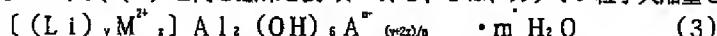
【特許請求の範囲】



(式中、 M^{2+} 及び M^x は、それぞれ2価金属イオン、 $3 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 3$ を示す、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 3$)、



(式中、 M^{2+} 、 M^x 及び x は、式 (1) と同じ意味を表 ★ ★し、 δ は、カチオン粒子欠陥量を示す)、



(但し、式中、 M^x 及び A^y は式 (1) と同じ意味を表し、 y, z 及び m は、それぞれ次の範囲の数を示す、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 3$ を示す)、で表わされる固溶体の少くとも一種を有効成分として含有することを特徴とするセレンイオン及び/又はヒ素イオンの除去剤。

【請求項2】 請求項1の式 (1) 及び式 (3) における A^y が、 SO_4^{2-} であることを特徴とする請求項1記載の除去剤。

【請求項3】 請求項1記載の式 (1)、式 (2) 及び式 (3) において、 M^{2+} が Mg^{2+} 及び/又は Zn^{2+} であり、 M^x が Al^{3+} 及び/又は Fe^{3+} であることを特徴とする請求項1記載の除去剤。

【請求項4】 請求項1記載の式 (1) ~ (3) の固溶体が、最小直径約 0.5 mm 以上の球状又は円柱状に造粒されていることを特徴とする請求項1記載の除去剤。

【請求項5】 セレンイオン及び/又はヒ素イオン含有液を、約 0.5 mm 以上の最小直径を有する式 (1) ~ (3) の中から選ばれた固溶体の少くとも一種を充填した層に、接触時間 $10 \sim 60$ 分で通液すること特徴とするセレンイオン及び/又はヒ素イオンの分離濃縮方法。

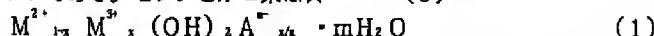
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セレンイオン及び/又はヒ素イオン含有液からの、セレンイオン及び/又はヒ素イオンの除去剤及びその使用方法に関する。更に詳しくは、工場排水、家庭排水、地下水、水道用水、工業用水、ゴミ焼却場とか産業廃棄物埋立て地からの排水等に含まれるそれ自体毒性が高いセレンイオン及び/又はヒ素イオンの除去剤及び除去方法に関する。

【0002】

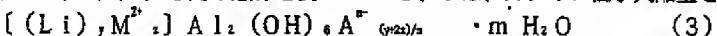
【従来の技術】 近年、安全性に関する関心が強くなりつたり、セレンとかヒ素のような毒性の高い物質による水質汚染の問題も、その1つである。セレンとかヒ素は☆



(式中、 M^{2+} 及び M^x は、それぞれ2価金属イオン、 $3 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 3$ を示す、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 3$)、



(式中、 M^{2+} 、 M^x 及び x は、式 (1) と同じ意味を表 * *し、 δ は、カチオン粒子欠陥量を示す)、



(但し、式中、 M^x 及び A^y は式 (1) と同じ意味を表し、 y, z 及び m は、それぞれ次の範囲の数を示す、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 3$ を示す)、で表

☆重要な工業材料であるが、極めて毒性が高いために、鉱山排水とか、工場排水、更には、井戸水、河川水などに含まれるそれらの濃度を高度に低減する必要がある。そのためセレンとかヒ素を除去するために、種々の方法が検討されて来ている。しかし、セレン及び/又はヒ素を高度にしかも経済的に除去出来る方法は、未だ確立されていない。

【0003】 従来の方法としては、例えば、鉄とかアルミニウムを添加して反応させる凝集沈殿法、生物濃縮法、石灰軟水法、逆浸透法、吸着法がある。吸着法以外の方法は、設備コストが高くなるとともに、高度除去性が悪く、選択性も悪い等の欠点がある。

【0004】 それに対して、活性アルミナ、活性白土、活性炭、マグネシア、酸化セリウム、酸化マンガン、陰イオン交換樹脂等を用いる吸着法は、簡単な設備で処理出来るために経済的である。しかし、肝心のセレン及び/又はヒ素を選択性良く除去する機能は、従来公知のこれらの吸着剤を用いる限り不十分である。

【0005】

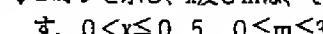
【発明が解決しようとする課題】 吸着法は経済的であるが、従来公知の吸着剤では、吸着力及び/又は吸着容量が低いという問題があるため、経済的な高度除去が難しいという問題がある。更に4価のセレン及び5価のヒ素は比較的除去できるが、6価のセレン及び3価のヒ素は除去性が悪いという問題がある。さらに従来公知のこれらの吸着剤は、再生が難しいため、吸着剤の廃棄で、新たな問題が生じる。従って本発明の目的は、4価及び6価のセレン、そして、3価及び5価のヒ素に対して、原子価に拘わらず、吸着力及び吸着容量が高く、且つ、再生が可能で、しかもそれ自体無毒性で、安価なセレン及び/又はヒ素の吸着剤を開発することにある。

【0006】

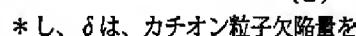
【課題を解決するための手段】 本発明は下記式 (1) ~ (3)



◆ニオンを示し、 x 及び m は、それぞれ次の範囲の数を示す、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 3$)、



(式中、 M^{2+} 、 M^x 及び x は、式 (1) と同じ意味を表 * *し、 δ は、カチオン粒子欠陥量を示す)、



わされる固溶体の少くとも一種を有効成分として含有成分として含有することを特徴とするセレンイオン及び/又はヒ素イオンの除去剤を提供する。本発明はさらに、

上記除去剤を用いた、セレンイオン及び／又はヒ素イオン含有液を、約0.5mm以上の最小直徑を有する式

(1)～(3)の中から選ばれた固溶体の少くとも一種を充填した層に、接触時間10～60分で通液すること特徴とするセレンイオン及び／又はヒ素イオンの分離濃縮方法を提供する。本発明によれば、セレンイオン及び／又はヒ素イオン含有水から、経済的且つ、高度にセレン及び／又はヒ素を原子価の違い(イオン種の違い)に依らず、除去出来る、という効果を有する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。式(1)の化合物は、本発明者の宮田等が発明したハイドロタルサイト類に属するアニオン交換性の化合物である(特公昭52-3353号公報)。M²⁺(OH)₂にM³⁺が置換固溶した化合物であり、M³⁺量に依存して、アニオン交換容量が変化する。したがって、M³⁺の最大固溶量に近い組成で、セレン及び／又はヒ素イオン量をアニオン交換的に除去できることとなる。又、アニオン交換性には選択性があり、1価<2価<3価<4価の順、すなわち多価アニオンになる程高い選択性を示す。従つて、本発明の吸着剤のA⁺にはCl⁻、NO₃⁻、Br⁻、CH₃COO⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、SO₃²⁻、S²⁻、O₄²⁻、タル酸、フマル酸、マレイン酸等の1価又は2価のアニオンを用いる。経済性、安全性、吸着性等の点から、M²⁺としてはMg²⁺及び／又はZn²⁺、M³⁺としてはAl³⁺を用いることが特に好ましい。A⁺としては吸着性、再生性、無毒性のすべてに優れているSO₄²⁻を用いることが特に好ましい。

【0008】式(2)の化合物は、式(1)の化合物を約300～1000℃好ましくは、約400～800℃で焼成して得られるM²⁺OにM³⁺を置換固溶した酸化物固溶体である。この酸化物固溶体が水和反応により、ハイドロタルサイト類にもどる時にセレン及び／又はヒ素をアニオンA⁺として取り込むものと推量される。経済性、安全性、吸着性を考慮すると、M²⁺としてはMg²⁺及び／又はZn²⁺、M³⁺としては、Al³⁺が特に好ましい。

【0009】式(3)の化合物は、広い意味でハイドロタルサイト類に属する。A¹(OH)₂の空いた八面体位置に、Li⁺及び／又はM²⁺好ましくはLi⁺が浸入固溶した浸入型固溶体である。A⁺は、浸入した金属量に対応して変化し、アニオン交換性を示す[C, J, Sern a他, Clay and Clay Minerals, 第30巻, No.3, 第180ページ(1982年)]。A⁺としては、式(1)と同様のアニオンを用いる。、

【0010】本発明吸着剤の再生方法は、式(1)と式(2)の固溶体の場合、Na₂SO₄等によるイオン交換と、Na₂CO₃によるイオン交換後HCl、HNO₃あるいはH₂SO₄の希薄水で更にイオン交換する方法の2つがある。A⁺がSO₄²⁻の場合は、Na₂SO₄、K₂SO₄

等のSO₄²⁻イオンでイオン交換すれば良い。A⁺がCl⁻とかNO₃⁻のような1価の場合には、NaClとかNaNO₃のようなCl⁻とかNO₃⁻イオンでのイオン交換はほとんど不可能である。したがって、選択性の高いCO₂で1度セレン及び／又はヒ素をイオン交換した後にCO₂を、HClとかHNO₃による中和反応とイオン交換反応を連続して行なわしめて、CO₃²⁻をCO₂として脱離し、その代わりに、Cl⁻とかNO₃⁻をA⁺としてイオン交換させる。ただしこの方法は、中和反応で酸により一部溶解ロスすることがある。

【0011】式(2)の酸化物固溶体の再生は、Na₂CO₃等のCO₃²⁻でセレンイオン及び／又はヒ素イオンをイオン交換後、約300～1000℃、好ましくは約400～800℃で焼成することにより実施できる。

【0012】本発明吸着剤を用いたセレンイオン及び／又はヒ素イオンの除去方法としては、公知の種々の方法を適用できる。しかし、設備の単純化、操作の容易性を可能とするため、短径が約0.5mm以上、好ましくは約1mm以上の球形又は円柱状に造粒された吸着剤を用いることが好ましい、さらに好ましくは、該造粒吸着剤を、カラムに充填し、接触時間を約5～60分、好ましくは約20分～60分に保って、連続的に、セレンイオン及び／又はヒ素イオン含有液を通液することにより実施することが好ましい。

【0013】本発明の吸着剤は公知の方法を用いて製造できる。例えば式(1)の固溶体は、M²⁺とM³⁺の水溶液のpHを約7以上に保って、共沈させることにより合成出来る。この際、M²⁺とM³⁺の対イオンとしては、目的とするA⁺に対応するCl⁻、NO₃⁻あるいはSO₄²⁻を用いる。或は、式(1)のA⁺がCO₃²⁻である式(1)の固溶体をHCl、HNO₃あるいはH₂SO₄で中和一イオン交換する方法に依っても製造出来る。

【0014】式(2)の固溶体は、式(1)の固溶体を約300～1000℃で焼成することにより製造出来る。

【0015】式(3)の固溶体は、水酸化アルミニウムとLi₂CO₃、LiCl、LiNO₃、Li₂SO₄等のLi化合物と水媒体で、約80℃以上、好ましくは約100～200℃で約1時間以上水熱処理することにより、製造できる。M²⁺を含む式(3)の固溶体の製造は、前記水媒体に、MgCl₂、Mg(NO₃)₂あるいはMgSO₄を添加した後、同様に加熱処理することにより製造できる。

【0016】前述の本発明吸着剤の造粒は、公知の方法を適用すれば良く、例えば水又は、水と、CMC、PVA、ペーマイト等の公知のバインダーとの混合物と本発明吸着剤を、混練後、転動造粒、押出し造粒等の成形機により成形後、必要に応じ球形機による造粒物の球形化を行った後、乾燥することにより、実施出来る。

【0017】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではな

い。以下の各例において、%は特に断りの無い限り重量%を意味する。

【0018】

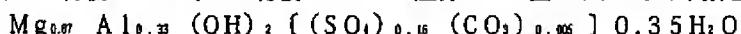
【実施例1】 セレンの除去

塩化マグネシウムと塩化アルミニウムの混合水溶液 ($Mg^{2+} = 1.0$ モル/リットル, $Al^{3+} = 0.5$ モル/リットル)



このC1型ハイドロタルサイトの粉末1.0 gをセレンが4価の亜セレン酸ナトリウムと、6価のセレン酸ナトリウムとの2種類の水溶液 ($Se = 1.5$ mg/リットル)

1リットルに加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら、セレン濃度の経時変化を測定した。セレン濃度は、1CP-M-S法で測定した。その結果、10分後には4価セレンの98%、60分後には99%が除去され、6価のセレンは、10分後に97%、60分後に1%※



このSO₄型ハイドロタルサイト類の粉末1.0 gを実施例1と同じ方法で4価と6価のセレンに対する除去率を測定した。その結果、4価のセレンは、10分後に90%、60分後には95%が除去された。6価のセレンは、10分後に85%、60分後に91%が除去された。

【0020】

$Mg_{0.8} Al_{0.5} (OH)_2$
この粉末1.0 gを用い、実施例1と同様に操作して、セレン除去率を測定した。その結果、4価のセレンは、10分後に32%、60分後には99%が除去された。6価のセレンは、10分後に52%、60分後に99%が除去された。

【0021】

【実施例4】 セレンの除去

$Li_{0.8} Al_2 (OH)_6 (SO_4)_{0.1} \cdot 0.20 H_2O$
この物の粉末1.0 gを用い、実施例1と同様に操作して、セレン除去率を測定した。その結果、4価のセレンは、10分後に97%、60分後には100%が除去された。6価のセレンは、10分後に95%、60分後に100%が除去された。

【0022】

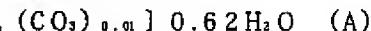
$Mg_{0.8} Al_{0.5} (OH)_2 [Fe (CN)_6]^{4-} \cdot 0.58 H_2O \quad (E)$
この粉末1.0 gを用い、実施例1と同様に操作して、セレン除去率を測定した。その結果、4価のセレンは、10分後に25%、60分後に38%が除去された。6価のセレンは、10分後に20%、60分後に31%が除去された。

【0023】

【比較例2】 セレンの除去

実施例1で用いたのと同じセレン(IV)とセレン(VI)の各水溶液に、共沈剤として塩化第2鉄をFe換算で70.0 mg添加し、pHを約6~7に調整した後、60分間

*トル) 1リットルと、水酸化ナトリウム水溶液(4モル/リットル)とを、pHを約10~11の範囲に保ちながら、予め約1リットルの水を入れた、容量5リットルの反応容器に、攪拌下、注加、反応させた。この後、濾過、水洗、乾燥、粉碎した。この物の化学組成は、次の通りであった。

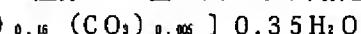


※0.0%除去された。

【0019】

【実施例2】 セレンの除去

実施例1に於て、塩化マグネシウムと塩化アルミニウムの混合水溶液の代りに、硫酸マグネシウムと硫酸アルミニウムをそれぞれ同一比率で含有する同一量の混合水溶液を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、下記の組成のSO₄型ハイドロサイト類を合成した。



(B)

★【実施例3】 セレンの除去

実施例1で合成されたC1型ハイドロタルサイト類をNa₂CO₃水溶液でイオン交換(洗浄)してCO₃型のハイドロタルサイト類を製造した。この物を濾過、乾燥、粉碎し、ついで700℃で1時間焼成した。この物の粉末X線パターンは、MgOと同じであり、化学組成は次の通りであった。

(C)

★4.0 gの水酸化アルミニウム(ジブサイト)と100 gの硫酸リチウムを1リットルのオートクレーブに入れ、120℃で8時間水熱処理を行った。その後、濾過、水洗、乾燥した粉末のX線回折パターンを測定した。その結果、ハイドロタルサイトと同様のパターンを示した。この物の化学組成は次の通りであった。

(D)

◆【比較例1】 セレンの除去

実施例1で得られた式(A)の化合物を、フェロシアン化カリウムK₄[Fe(CN)₆]水溶液を用いて、イオン交換し、その後、水洗、乾燥、粉碎して下記組成の化合物を得た。

【実施例5】 ヒ素の除去

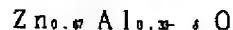
セレンの代わりに、ヒ素として、3価の亜ヒ酸カリウムと5価のヒ酸カリウムを、それぞれ、1.5 mg/リットルの濃度に調整した2種類の水溶液各1リットルを用意した。それぞれの水溶液に式(A)のC1型ハイドロタルサイト粉末1.0 gを加え、実施例1と同様に操作

して、ヒ素濃度の経時変化を、ICP-MS法で測定した。その結果、10分後に3価のヒ素の52%、60分後に70%が除去された。5価のヒ素は、10分後に64%、60分後に93%が除去された。

【0025】

【実施例6】 ヒ素の除去

実施例2で得られた式(B)のSO₄型ハイドロタルサイト1.0グラム用い、実施例5と同様に操作して、ヒ素濃度の経時変化を測定した。その結果、3価のヒ素は10分後に68%、60分後に81%が除去された。5価のヒ素は、10分後に85%、60分後に91%が除去さ*



この粉末1.0gを用い、実施例5と同様に操作して、ヒ素の除去率を測定した。その結果、3価のヒ素は、10分後に48%、60分後には70%が除去された。5価のヒ素は、10分後に82%、60分後に88%が除去された。

【0027】

【比較例3】 ヒ素の除去

実施例5で用いたのと同じヒ素(III)とヒ素(V)の各水溶液に、共沈剤として硫酸アルミニウムをアルミニウム換算で50mg添加し、pHを約3~5に調整した後、60分間室温(約25°C)で攪拌した。この後ろ過し、ろ液中のヒ素濃度を測定した。ヒ素の除去率は、3価の※

*れた。

【0026】

【実施例7】 ヒ素の除去

実施例1に於て、塩化マグネシウムの代わりに、塩化亜鉛を用い、pH=8~9に保って反応させた以外は、実施例1と同様に操作してハイドロタルサイト類を合成した。次いで、Na₂CO₃水溶液で、洗浄して、ClをCO₃型にイオン交換した後、濾過、洗浄、乾燥し、この物を600°Cで1時間焼成した。この物の粉末X線回折パターンを測定した結果はZnOとほぼ同じであった。この物の化学組成は、次の通りであった。

(F)

※ヒ素で12%、5価のヒ素で62%であった。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、設備量が少く、操作が容易な吸着法で、低濃度のセレン及び/又はヒ素を高度に除去できるセレンイオン及びヒ素イオンの除去剤及び除去方法が提供される。しかも、従来の方法では、6価のセレン及び3価のヒ素に対する除去性が極めて貧困であったが、6価のセレン及び3価のヒ素に対しても顕著に改善された除去を達成できる除去剤及び除去方法が提供される。さらに本発明によれば、容易に再生利用できる除去剤が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 小嶋 勉

福岡県京都郡刈田町京町2丁目15-5

(72)発明者 谷崎 定二

北九州市小倉南区葛原本町3丁目6-17-201

(72)発明者 橋本 昭雄

北九州市小倉南区中曾根東4丁目12-6

(72)発明者 神代 和幸

北九州市門司区柳原町9丁目1-508

(72)発明者 江口 征夫

福岡県遠賀郡岡垣町大字黒山1170-255

(72)発明者 鈴木 學

北九州市小倉南区守恒3丁目1-11-306

F ターム(参考) 4D017 AA01 BA13 CA05 CA17 CB01

DA01 EA01

4D024 AA02 AA04 AB17 BA05 BA12

BA13 BA14 BB01 BC01 CA01

DB03 DB19 DB20

4D038 AA02 AA04 AA08 AB70 BA02

BB06 BB08 BB13 BB17

4G066 AA13A AA13B AA16A AA16B

AA17A AA17B AA20A AA20B

AA27A AA27B AA43A AA43B

AA47A AA47B AA53A AA53B

AA63A AA63B BA09 CA46

DA08 EA20